

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-302145

(43)Date of publication of application : 26. 10. 1992

(51) Int. Cl.

H01L 21/304

(21)Application number : 03-065976

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29. 03. 1991

(72)Inventor : KAWASUMI KENICHI

UNO YOSHIO

INADA AKIISA

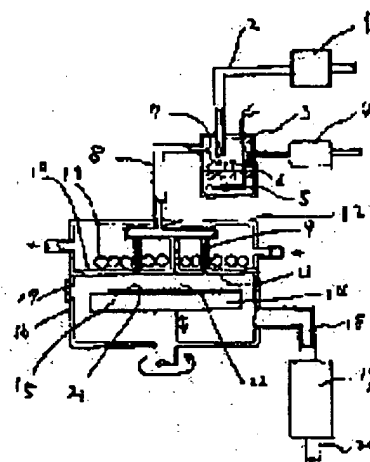
## (54) CLEANING METHOD

## (57) Abstract:

PURPOSE: To improve the ashing removal performance of an organic matter such as resist used as a mask for augmenting the throughput by a method wherein steam is sufficiently mixed with the ozone at a specific volume ratio, and the mixture is fed onto the surface of the object to be processed.

CONSTITUTION: The ozone produced by an ozone producer 1 is led in a steam feed vessel 3 through an A-piping 2. This steam feed vessel 3 is fed with pure water or hydrogen peroxide by a constant quantity feeder 4 with a heater A5 built therein to maintain the constant water temperature inside the vessel 3. This steam 6 evaporated from the water in the vessel 3 are carried by the ozone stream 7 is fed to multiple gas feed nozzles 9. At this time, the volume of the steam 6 added to the ozone is specified to exceed about 0.7 times of the ozone volume, and they are sufficiently mixed.

Through these procedures, the removing rate can be accelerated up to the level exceeding 120% compared with the case not fed with the steam.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

No english eqv.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-302145

(43) 公開日 平成4年(1992)10月26日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/304

識別記号

3 4 1 D 8831-4M

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平3-65976

(22) 出願日

平成3年(1991)3月29日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 川澄 建一

東京都青梅市藤橋888番地 株式会社日立  
製作所青梅工場内

(72) 発明者 宇野 良男

東京都青梅市藤橋888番地 青梅産業株式  
会社内

(72) 発明者 稲田 暁勇

東京都青梅市藤橋888番地 株式会社日立  
製作所青梅工場内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

(54) 【発明の名称】 洗浄方法

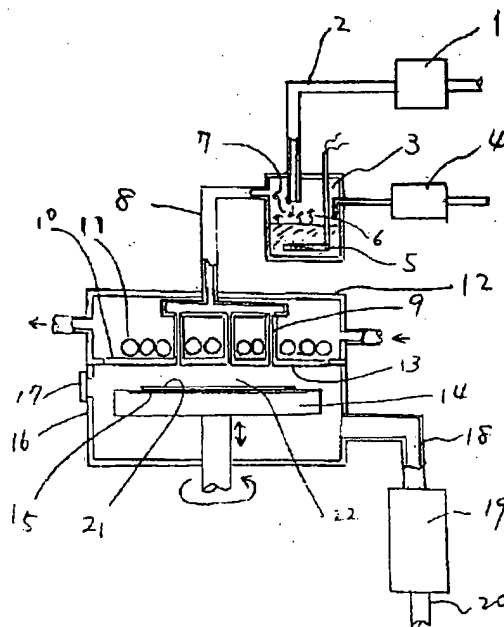
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 レジスト等の有機物の灰化除去の性能を改善しスループット向上を図る

【構成】 体積比でオゾンのほぼ0.7倍以上の水蒸気をオゾンに添加して被処理物の表面に供給する。

【効果】 水蒸気を供給しない場合に比べ120%以上の除去速度が得られた。またオゾンに水分を含有させる水を加熱するので蒸発潜熱によって水槽の冷却並びにオゾンガスの冷却がなくウェハを部分的に冷却せず、除去速度分布が均一になりスループットが改善出来た。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オゾンと紫外線の作用によって有機物を分解し、気化して除去する洗浄方法であって、オゾンとともにガスの状態の水または、過酸化水素の蒸気を混合して被処理物の表面に供給し該蒸気のオゾンに対する圧力比をほぼ0.7以上としたことを特徴とした洗浄方法

## 【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、ガラスやシリコンウエハの洗浄、マスクとして使用したホトレジストなど有機物をガス状にして洗浄、除去する方法に係る。

## 【0002】

【産業上の利用分野】 本発明の方法は、光学ガラスや液晶用ガラスの洗浄、半導体装置製造等における加工表面の有機物の汚れや、マスクとして使用した後のレジストの除去に利用される。

## 【0003】

【従来の技術】 オゾンの分解により生成された活性酸素原子によって有機物を灰化除去することは、たとえば特開昭58-15939号に示されているように古くから知られている。

【0004】 近年洗浄、或いは有機物除去処理温度は、低温化が望まれている。すなわち、超微細化半導体装置においても、クロム膜を使用した液晶基板等に対してもダメージを与えないようにするために処理温度の低温化が不可欠である。しかしオゾンの分解によってできる活性酸素原子を利用した有機物の灰化処理方法に於いては、その性能の温度律則が強く、例えば半導体装置の製造課程でマスクとして使用した後のレジスト膜の除去速度は、処理温度が300℃から250℃、200℃と低下するに従いほぼ二分の一、四分の一に低下する。このような状況にあって低温処理において除去性能を向上する方法として例えば、特公平1-179329号に示すようにオゾンと共に水を供給することが知られている。しかしながら上記公知例においては供給する蒸気の量を増した場合の効果について配慮されていない。また、単に水槽にオゾンを通して水蒸気をオゾンとともに供給する場合においては、水中から水の蒸発潜熱が奪われ水温が低下し水蒸気の量が減少すること及びオゾンガスの冷却が生じていることについて配慮がされていなかった。このような点は、特に低温処理においては被処理物表面の部分的な冷却を生じ除去速度の低下および除去速度分布におおきな不均一が生ずるという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、供給水分の量を一定値以上に保つことによって除去性能を改善することである。すなわち供給水分の量を常に一定に供給することと、供給ガスの冷却によって被処理物の表面の温度分布に大きな差が生じることを防止することによって、とくに低温処理において除去性能を向上することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 オゾンに添加する水分の量をオゾンの体積に対してほぼ0.7倍以上としオゾンと十分混合して被処理物の表面に供給する。

【0007】 原料酸素をオゾン発生機に通して放電によってオゾンを生成しこれを水蒸気発生容器に導入する。水蒸気発生容器には供給水分の量を蒸発させるに必要な熱量を外部から供給する。この蒸発した水蒸気をオゾンの気流にのせ十分に混合させて被処理物の表面に供給する。水蒸気発生容器からでた水蒸気が途中で結露しないように被処理物の表面に供給するまでの配管を保温する。

## 【0008】

【作用】 オゾンは、紫外線254nmの光を吸収して分解し高いエネルギー状態の活性酸素原子を生成する。水分の添加はこの活性酸素原子生成の量子効率を高くする働きを有していると思われる。該活性酸素原子は、有機物と反応してCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等のガスに変えて気化除去する。また、紫外線254nm、185nmは有機物の化学結合を切断作用があり上記反応を起こりやすくする働きがある。処理温度の熱は、オゾンを熱分解する働きと反応を促進する働きがある。

【0009】 供給する水蒸気は、予め蒸発潜熱を持っているので被処理物から蒸発潜熱を奪って被処理物の温度を過度に低下させることはない。また、オゾンも蒸発潜熱を奪われて冷えた水によって冷却されないで被処理物の表面温度分布を過度に乱さず処理速度分布を大きくしないので均一処理ができる。。

## 【0010】

【実施例】 半導体装置の製造においてウエハ上でマスクとして使用した後のレジストの膜を除去する方法として、大気圧中でレジストに紫外線とオゾンとを作用させて有機物であるレジストをCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等のガスに分解して除去する例について説明する。図1は、上記一実施例を説明するための装置の概念図である。

【0011】 原料酸素ガスを石英製の円筒を2重にしてその間の狭い空間に流し、2重の筒の間で放電させオゾン発生機1によりオゾンを生成する。該オゾンをA配管2によって水蒸気供給槽3に導入する。該水蒸気供給槽には、定量補給装置4によって純水、或いは過酸化水素が供給され、さらに該水蒸気供給槽4は内部の水温を一定に保持するようにヒータA5を内蔵している。該水蒸気供給槽4の水面より蒸発した水蒸気6は、該水蒸気供給槽4に導入されたオゾンの気流7に乗ってB配管8によって複数のガス供給ノズル9に供給する。該B配管8は、供給した水蒸気が結露しない温度に保温する。

【0012】 前記の複数のガス供給ノズル9は、合成石英の平板10に貫通溶接してあり、各ノズル9は、回転中心を避け且つ、それぞれが同一回転半径上になくように配置する。

【0013】前記合成石英の平板10のノズル配置側に平面上で折り曲げて平面照射出来るようにした合成石英管を発光管とした低圧水銀放電灯11を配置する。該低圧水銀放電灯11は、アルマイト仕上げを施したアルミニウム製のランプハウス12に収納する。該ランプハウス12の中に窒素ガス等の不活性ガスを導入置換して発光管の周りでオゾンが発生することを防止する。

【0014】前記合成石英の平板10のノズル配置側とは反対の面13（研磨面）は、研磨により精密な平面度に仕上げする。該精密な研磨面13の前方に回転、上下可能な加熱ヒータ内臓のステージ14を配置する。該ステージ14のウェハ搭載部分は、石英製の薄い平板15を配置しウェハと金属ステージ14とが直接接触することを避けている。ステージへのウェハの密着性を良くするためにウェハは、前記石英製の薄い平板15を介して真空吸着する。

【0015】該ステージ14へのウェハ21のローディング、アンローディングは、ステージを包囲する処理室16の一方向に設けた開閉可能な搬送窓17を介して搬送ロボット（図示しない）により行う。この時ステージは、ロボットのウェハ吸着面がウェハの裏面に入るように上下駆動する。また、前記複数のガス供給ノズルから供給する反応ガスをウェハ面上に均一に且つ高速で通過させると同時に、ライフタイムの短い活性酸素原子を有効にウェハ面に与えるために、ウェハ面と前記合成石英の平板の精密な面とのあいだの前記反応ガスを流すガスフローギャップ22を処理中極めて小さく制御する。処理中ウェハ21はステージの回転によって回転しながら紫外線の照射および反応ガスの供給を全面にほぼ均等に受けることができる。

【0016】前記処理室16には、残存するオゾン进行排気するダクト18を配置しさらに該残存オゾン进行分解器19により酸素に変えて空気とともに大気に放出する。

【0017】以上の方法で6インチ径のシリコンウェハにポジティブレジスト（OFPR-800）を塗布したものを試料として、処理温度200℃、ガスフローギャップ0.2mmとし、体積比4.7%のオゾンを含む酸素ガス10l/minに種々の量の水蒸気を添加してレジストの除去実験を行った結果を図2に示す。

【0018】

【発明の効果】本発明により、添加する水蒸気の量がオゾンの体積に対してほぼ1.5倍になるまで除去速度が増加することが判明した。本実施例の場合で水蒸気を供給しない場合に比べ水蒸気の量をオゾンの体積の0.7倍以上としたとき除去速度が120%以上、水蒸気供給水槽を加熱制御しないで蒸発潜熱を奪われたままとした場合に比べ116%以上の除去速度がえられた。また、蒸発潜熱を奪われた水によって冷却されることがないのでこれら反応ガスの供給によってウェハ表面の温度が部分的に極端に冷却されることがないので均一なレジスト除去処理ができスループットの改善ができる効果があった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の一実施例を説明するための概略図

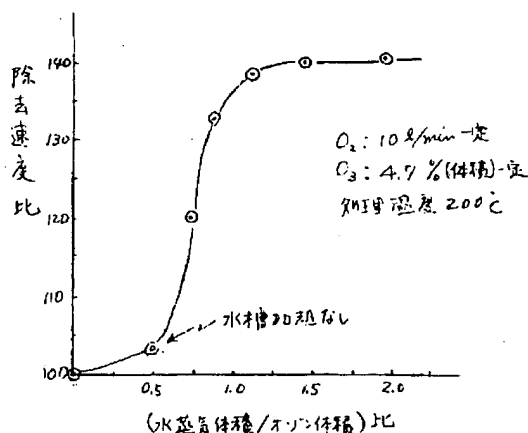
【図2】図2は、本発明の一実施例の結果を示す図

【符号の説明】

1：オゾン発生機，2：A配管，3：水蒸気供給水槽，  
4：水定量補給装置，5：ヒータA，6：水蒸気（または過酸化水素含有水蒸気），7：オゾンの気流，8：B配管，9：ガス供給ノズル，10：合成石英の平板  
11：低圧水銀放電灯，12：ランプハウス，13：研磨面，14：ステージ，15：石英製の薄い平板，16：処理室，17：搬送窓，18；20：ダクト，21：ウェハ，22：ガスフローギャップ，

【図2】

図 2



(4)

特開平4-302145

【図1】

図 1

